

反相悬浮共聚合成聚丙烯酰胺的中试研究

张忠兴 韩淑珍 刘昆元

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 以丙烯酰胺和丙烯酸钠为单体, 采用反相悬浮自由基共聚的方法进行了合成阴离子型聚丙烯酰胺的中试研究, 并得到了分子量达 1.45×10^7 的超高分子量聚丙烯酰胺。比较了中试与实验室小试两种情况下聚合条件的不同, 确定了原料丙烯酰胺中金属杂质铜和铁的含量, 研究了原料丙烯酰胺在有机络合物乙二胺四乙酸二钠(EDTA)存在下与丙烯酸钠的共聚, 并研究了中试条件下一些因素如引发剂浓度、脱水时间对产品分子量和溶解性能的影响。结果发现, 在聚合体系中加入占丙烯酰胺质量 0.025% 的 EDTA 能显著提高聚丙烯酰胺的分子量, 在本实验条件下, 引发体系 $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 的最佳用量是 $K_2S_2O_8$ 、 $NaHSO_3$ 分别占单体质量的 0.05%; 并且还发现, 随着脱水时间的延长, 聚丙烯酰胺的分子量和溶解性能均呈下降趋势。

关键词: 聚丙烯酰胺; 反相悬浮聚合; 丙烯酸钠; 共聚

中图分类号: TQ 326.4

引言

聚丙烯酰胺(PAM)是一类非常重要的水溶性高分子化合物, 作为絮凝剂使用时, 可用来处理各种工业和城市废水, 与传统的无机絮凝剂相比, 其具有适应范围广、用量小、效率高、生成的泥渣少、后处理容易等优点。聚丙烯酰胺在油田上也有着广泛应用, 尤其是分子量达千万以上的超高分子量聚丙烯酰胺在三次采油 EOR (Enhanced Oil Recover) 方面, 具有不可替代的作用。

采用水溶液法、反相悬浮法和反相乳液法均可制备 PAM, 国内市场上的 PAM 主要是水溶液聚合产物, 存在着溶解慢、溶解不完全等缺点。反相乳液聚合法有利于反应热的散发, 可制备分子量高、溶解性好的产品, 但工艺较复杂, 生产成本较高, 难制得稳定的乳液, 而且乳状产品运输不方便。反相悬浮法是近十几年来发展起来的新方法, 这方面的研究性文章最早由 M. V. Dimonie 等人于 1982 年发表^[1]。反相悬浮聚合法能克服上述两法的不足, 生产工艺简单、成本低, 便于实现工业化, 产品分子量可达千万以上, 溶解性能比水溶液聚合产品好, 可直接得到粉状或粒状产品, 包装和运输方便。

目前, 国内外对丙烯酰胺反相悬浮法的研究不多^[1~5], 且仅限于实验室研究, 有关中试方面的研究尚未见报道。本文在实验室小试的基础上进行了 1 m^3 反应釜的中试实验, 并利用丙烯酰胺与丙烯酸钠共聚的方法控制产品的阴离子度, 为丙烯酰胺反相悬浮法从实验室走向工业化生产奠定基础。

1 实验部分

1.1 原料、试剂

丙烯酰胺(AM), 工业级, 山东万达集团化工厂; 丙烯酸(AA), 聚合级; 醋酸钠($w = 58\% \sim 62\%$), 工业级; 失水山梨糖单硬脂酸酯(S-60), 工业级; 氢氧化钠, 工业级; 环己烷, 工业级; 脲, 化学纯; 亚硫酸氢钠, 化学纯; 过硫酸钾, 化学纯; 乙二胺四乙酸二钠(EDTA), 化学纯, 以上均为淄博东方化学股份有限公司产品; 甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯(DM), 工业品, 江苏锡山市新宇化工厂。

1.2 实验设备

聚合反应釜, 1 m^3 , HG5-251-79 型; 冷凝器, 传热面积 15 m^2 ; 配料槽, 0.1 m^3 ; 化碱槽, 0.1 m^3 ; 溶剂回收储罐, 5 m^3 ; 高位槽(供溶剂使用), 0.1 m^3 ; 高位槽(供单体混合溶液使用), 0.1 m^3 。

1.3 实验步骤

1.3.1 配料与投料 将环己烷 130 kg 通过高位槽送至反应釜, 加入 1.7 kg 乳化剂 S-60 后搅拌, 将釜温升至 40°C , 乳化剂溶解后将釜温降至 30°C ; 称

收稿日期: 2000-10-20

基金项目: 北京市节水办公室资助项目(98-19)

第一作者: 男, 1976 年生, 硕士生

3.8 kg NaOH 置于化碱槽,用 6 kg 水溶解并冷至室温;称 20 kg 丙烯酰胺、1.2 kg 醋酸钠置于配料槽中,加入 10 kg 水搅拌使其溶解,再加入 10 kg 丙烯酸和定量的脲、 $K_2S_2O_8$ 、DM 等溶液搅拌均匀,送至高位槽。在搅拌情况下将配好的单体溶液加入反应釜中,搅拌 10 min 使体系成为均匀稳定的悬浮液,然后依次滴入 $NaHSO_3$ 、NaOH 溶液,滴碱时速度要缓慢并维持釜温不超 30 。

1.3.2 聚合与脱水 碱溶液滴完后,将釜温升至 40 并维持 1 h,再在 1 h 内将釜温升至 50 ,然后在 2 h 内将釜温升至 71 使体系共沸脱水,当出水量达加入水量的 75 % 时便可停止加热。

1.3.3 出料 停止加热后继续搅拌,夹套通冷水,当釜温降至 40 后将料放到一容器中,待聚合物颗粒完全沉降后,将上层溶剂转移到回收罐,产品风干。

1.4 分析测试

1.4.1 分子量与固含量测定 用乌式粘度计,以水作溶剂配成含 NaCl 0.2 mol/L,聚合物 $2.6 \sim 2.7 \times 10^{-4}$ g/mL 的样品溶液,在 25 下用一点法测粘度,由文献[6]中 $[\eta] = 3.684 \times 10^{-2} \overline{M}_w^{0.646}$ 求分子量。固含量根据 GB 12005.2—89 测定。

1.4.2 丙烯酰胺中杂质测定 用 Perkin-Elmer403 型原子吸收分光光度计测定工业品丙烯酰胺中金属杂质铜、铁的含量。

2 结果与讨论

本中试实验是在前期实验室小试的基础上进行的,所依据的小试配方为:单体总质量 12 g (AM 8 g,AA 4 g),水相中单体质量分数 60 %;醋酸钠占单体质量的 2.4 %;NaOH 占单体质量的 12.7 %; $K_2S_2O_8$ 占单体质量的 0.066 %;脲占单体质量的 0.15 %; $NaHSO_3$ 占单体质量的 0.066 %;DM 占单体质量的 0.006 %;环己烷 52 g;S-60 占环己烷质量的 1.3 %,小试中各药品均为分析纯。在中试实验中,大多数组分的质量按 2500 的比例进行了放大,但由于中试实验与实验室小试存在差异,主要是设备不同、原料纯度不同、反应的物料的量不同,这些因素都会对聚合反应过程及产品的性能产生影响,因此,实验中将部分组分的量作了适当调整。

2.1 原料纯度对分子量的影响

原料纯度不同是中试实验与实验室小试的重要区别之一。在实验室中用的原料是分析纯的丙烯酰

胺,其中的杂质含量很少,可直接使用;在中试实验中原料是工业品丙烯酰胺,由于工业品丙烯酰胺杂质含量较高,因而用工业品丙烯酰胺作中试实验时,原料中杂质的影响不可忽视。张贞浴等人曾研究了 AM 中各主要杂质对聚合反应和产物分子量的影响^[7],发现 AM 中铜、铁离子(包括 Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+})的存在将严重影响聚合产品的分子量,AM 中仅有 1 μ g/g 的这些离子就会使聚合产物分子量下降数百万。

本实验采用的原料丙烯酰胺经分析,铜 7.8 μ g/g,铁 2.6 μ g/g。因而,欲制得高分子量的聚丙烯酰胺,必须严格控制原料中铜、铁离子的含量。通常可采用的方法是在聚合前将 AM 水溶液依次通过阴、阳离子交换树脂精制,但本实验中 AM 水溶液的浓度太高(达 60 %),精制中单体极易自聚,影响工业化正常生产,因而本实验不宜采用离子交换法精制 AM 溶液,为克服 AM 中铜、铁离子的不利影响,在配 AM 水溶液时加入有机络合剂 EDTA,使铜、铁离子生成稳定的络合物,不再影响聚合反应,实验结果如表 1 所示。

表 1 EDTA 加入量对产品分子量的影响
Table 1 Effect of EDTA on molecular weight of PAM

实验编号	$m(EDTA)/g$	$\overline{M}_w \times 10^{-7}$
N-1	0.0	0.68
N-2	2.0	0.95
N-3	3.0	1.02
N-4	4.0	1.13
N-5	5.0	1.36
N-6	6.0	1.38

聚合条件:单体总质量 30 kg (AM 20 kg,AA 10 kg),水相中单体质量分数 60 %;醋酸钠占单体质量的 2.4 %;NaOH 占单体质量的 12.7 %; $K_2S_2O_8$ 占单体质量的 0.063 %;脲占单体质量的 0.15 %; $NaHSO_3$ 占单体质量的 0.063 %;DM 占单体质量的 0.006 %;环己烷 130 kg;S-60 占环己烷质量的 1.3 %;反应温度为 40 ~ 71 。

由表 1 中可知,随着 EDTA 用量的增加,聚合物分子量也增加,当 EDTA 用量为 5 g,即占 AM 质量的 0.025 % 时,聚合物分子量可达 1.3×10^7 以上,这表明 EDTA 的加入的确有助于消除杂质金属离子的不利影响,提高分子量。

2.2 引发剂用量与产品性能的关系

引发剂的浓度是影响产品分子量的重要因素,在一定范围内,引发剂浓度的降低有利于分子量的

提高。由于中试实验中反应物料的量比小试的大得多,且搅拌、传质、传热等方面都与小试时存在差异,因而,将引发剂用量只是简单地按比例放大是不适当的,有必要重新确定引发剂的最佳用量。本中试实验采用的引发体系为 $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$,实验中固定了其它组分的用量,考察了引发体系的量($K_2S_2O_8$ 与 $NaHSO_3$ 质量比为 1:1)对产品性能的影响,结果列于表 2。

表 2 引发体系的加入量对产品分子量和溶解性能的影响

Table 2 Effect of initiator concentration on molecular weight and dissolubility of PAM

实验编号	$m(K_2S_2O_8)/g$	$\overline{M}_w \times 10^{-7}$	产品溶解性能
N2-1	23.8	1.00	完全溶解
N2-2	19.0	1.36	完全溶解
N2-3	14.8	1.45	完全溶解
N2-4	12.6	0.88	有少量不溶物
N2-5	10.8	0.69	有大量不溶物
N2-6	8.20	—	完全不溶

注:EDTA 占 AM 质量的 0.025%;除 $K_2S_2O_8$ 、 $NaHSO_3$ 外,其余聚合条件与表 1 相同。

从表 2 中可看出,随 $K_2S_2O_8$ 质量的减少,产物分子量呈上升趋势,符合一般自由基聚合规律,但当 $K_2S_2O_8$ 的质量减到 14.8 g 以后,分子量又呈下降趋势,产品溶解性能迅速变差,直至完全不溶。为了弄清造成这一现象的原因,做了表 2 中 N2-3 和 N2-6 两配方的转化率-时间曲线,如图 1 所示。实验中,釜内温度为:0~1 h 内保持 40℃;1~1.5 h 内从 40℃ 升至 50℃;1.5~2 h 内保持 50℃;2~4 h 内从 50℃ 升至 71℃(此时,体系开始共沸脱水)。

从图 1 看,在 N2-3 配方下,聚合反应在 0~2 h

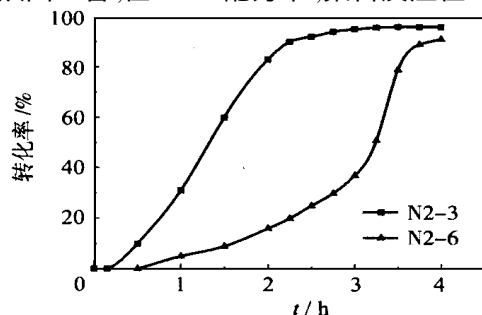


图 1 表 2 中 N2-3 和 N2-6 两配方的转化率与反应时间的关系

Fig. 1 The relation between conversion rate and reaction time of N2-3 and N2-6 in Table 2

内转化率基本上随时间均匀增加,表明聚合反应属于匀速型,在这种情况下放热速率也比较恒定,只要釜壁传热系数合适,夹套中循环水量和温度控制得当,反应热就很容易散发出去,反应平稳,不会出现局部过热现象,而且聚合反应主要集中在 0~2 h 内进行,反应温度低(40~50℃),因而分子量较高。在 N2-6 配方下,聚合反应在 0~3 h 反应缓慢,转化率低,3 h 以后,聚合反应开始加速,此时聚合温度范围约 65~70℃,根据此配方下产物不溶这一事实,本文认为这是由于在该配方下,聚合反应存在加速期,在加速期内,很短的时间内便产生大量的聚合热,这些热量不能够及时散发出去,从而导致聚合物粒子内部易发生爆聚产生交联。因此,在减少引发剂提高分子量的同时还应考虑聚合反应的转化率,要使聚合反应主要集中在 40~50℃ 内进行,否则不但达不到提高分子量的目的,而且还会影响产品的溶解性能。表中还可看出,在本实验条件下,引发体系的适宜用量为: $K_2S_2O_8$ 占单体质量的 0.05%, $NaHSO_3$ 占单体质量的 0.05%。

2.3 脱水时间与产品性能的关系

在放大实验中,发现脱水时间的长短对产品的分子量及溶解性能影响很大。实验结果列于表 3。

表 3 脱水时间对产品性能的影响

Table 3 Effect of dehydration time on molecular weight and dissolubility of PAM

实验编号	脱水时间/h	$\overline{M}_w \times 10^{-7}$	溶解性能
N3-1	4	1.36	完全溶解
N3-2	7	1.02	完全溶解
N3-4	9	0.72	有少量不溶物
N3-5	12	0.60	有大量不溶物
N3-6	20	—	完全不溶

注:EDTA 占 AM 质量的 0.025%;其余聚合条件与表 1 相同。

从表 3 可看出,随脱水时间的延长,产品分子量逐渐下降,产物的溶解性能逐渐变差,直至完全不溶,产生这种现象的原因目前尚不十分清楚,根据亚胺桥理论^[8],这可能是由于在脱水以前,聚合物分子链上的 $-CONH_2$ 基团被水分子高度溶剂化,强制脱水导致 $-CONH_2$ 基团活化,相互之间易于缔合并发生交联,随脱水时间延长、交联的程度会逐渐变大,从而导致产物溶解性能变差。另外,搅拌桨长时间的剪切作用可能是造成聚合物分子量降低的原

因。避免聚合物大分子交联和分子量降低的方法之一一是尽量缩短脱水时间,本实验通过改进设备已将出水时间控制在 4 h 之内,并取得了良好的效果。

3 结 论

用工业品丙烯酰胺聚合时,在聚合体系中加入占丙烯酰胺质量 0.025 % 的 EDTA 能显著提高聚丙烯酰胺的分子量。

在本实验条件下,引发体系的适宜用量为: $K_2S_2O_8$ 占单体质量的 0.05 %, $NaHSO_3$ 占单体质量的 0.05 %。

体系共沸脱水时,脱水时间过长将导致聚丙烯酰胺分子间交联和聚合物分子量降低。

参 考 文 献

[1] Dimonie M V, Boghina C M, Marinescu N N, et al. In-

verse suspension polymerization of acrylamide. Eur Polym J, 1982, 18(7): 639 ~ 645

[2] 李小伏,李绵贵. 丙烯酰胺的反相悬浮聚合. 石油化工, 1994, 23(10): 641 ~ 646

[3] 李小伏,李绵贵. 反相悬浮与非均相水解法合成阴离子聚丙烯酰胺的研究. 广州化学, 1994(1): 42 ~ 47

[4] 李小伏,李绵贵. 丙烯酰胺反相悬浮聚合体系的特征. 高分子材料, 1997(3): 29 ~ 31

[5] 崔元臣,高青雨,靳亚非,等. 过硫酸钾-DMAEMA 引发的丙烯酰胺反相悬浮聚合. 石油化工, 1998, 27(7): 490 ~ 492

[6] 薄淑琴,杨 虹,郝克君. 水溶性高聚物聚丙烯酰胺的稀溶液性质(). 高分子学报, 1992(1): 9 ~ 14

[7] 张贞浴,张凤莲,王晖. 超高分子量聚丙烯酰胺的合成研究. 化学工程师, 1995(6): 4 ~ 6

[8] 唐康泰,潘松汉. 聚丙烯酰胺结构和溶解性能. 广州化工, 1996, 24(3): 55 ~ 61

Study on the synthesis of anionic polyacrylamide under pilot-plant test by inverse suspension copolymerization

ZHANG Zhong-xing HAN Shu-zhen LIU Kun-yuan

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The synthesis of anionic polyacrylamide under the pilot-plant test by inverse suspension copolymerization of acrylamide and sodium acrylate was studied, and super high molecular weight (1.45×10^7) polyacrylamide was obtained. The conditions of polymerization under the pilot-plant test were compared with those under laboratory-scale test. The contents of foreign-metal impurities such as copper and ferrum in raw acrylamide were determined. The copolymerization of raw acrylamide and sodium acrylate was studied in the presence of organic complex compound ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), and the effects of several factors such as dehydration time, initiator concentration on the molecular weight and the dissolubility of polyacrylamide were studied. It was found that the molecular weight of polyacrylamide significantly increased by adding EDTA 0.025 % (mass ratio to acrylamide), and the best concentration of $K_2S_2O_8$ was 0.05 % (mass ratio to monomer), so was $NaHSO_3$. It was also found that the molecular weight and the dissolubility of polyacrylamide decreased with the increase of dehydration time.

Key words: polyacrylamide; inverse suspension polymerization; sodium acrylate; copolymerization